

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-207320

(43)Date of publication of application : 21.08.1989

(51)Int.Cl.

C08G 65/40

(21)Application number : 63-032527

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.02.1988

(72)Inventor : ISHIKURA MOTOYUKI
KAWAGUCHI NAOTAKA

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYETHER

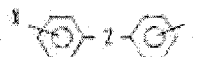
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polyether having a narrow molecular weight distribution, simple and economical, by reacting a bifunctional phenol with a dihalogenobenzenoid compound using an inert organic high polar amide solvent as a reaction solvent.

CONSTITUTION: (A) A bifunctional phenol [preferably hydroquinone and/or one expressed by formula I (Y is -O-, -S-, -SO₂-, etc.)] is reacted with (B) a dihalogenobenzenoid compound [preferably expressed by formula II (X is halogen atom; Z is -SO₂- or -C-)] of substantially equal molar amount with said bifunctional phenol in the presence of an alkali metal carbonate in an amount of substantially presenting one of more alkali atom to one phenol group, an inert organic high polar amide is used as a reaction solvent and a water arisen by the reaction is distilled off in the absence of azeotropic solvent to afford the aimed polyether.



I



II

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-207320

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月21日

C 08 G 65/40

NQW

6944-4 J

審査請求 有 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリエーテルの製造方法

⑯ 特 願 昭63-32527

⑰ 出 願 昭63(1988)2月15日

⑱ 発 明 者 石 倉 許 志 広島県大竹市玖波4丁目13-5

⑲ 発 明 者 川 口 尚 孝 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市狭間町1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 古 谷 孝

明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリエーテルの製造方法

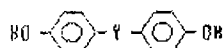
2. 特許請求の範囲

- 1 二価フェノールと、該二価フェノールと実質的に等モル量のジハロゲンベンゼノイド化合物とを、フェノール基一つに対し実質的に一つ以上のアルカリ金属原子を有する量のアルカリ金属炭酸塩の存在下で反応させる芳香族ポリエーテルの製造方法であって、

反応溶媒に不溶性有機高沸点アミドを使用し、反応により生成した水を共沸溶媒の不存在下に蒸留除去することの特徴とする芳香族ポリエーテルの製造方法。

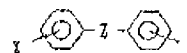
- 2 上記二価フェノールが、ハイドロキノンおよび/または

下記式

(式中、Y は、直接結合、-O-、-S-、-SO₂-、

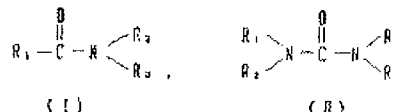
-CO-、または二価の炭化水素基を示す)で表される二価フェノールである特許請求の範囲第1項記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

- 3 上記ジハロゲンベンゼノイド化合物が、下記式



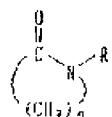
(式中、Xはハロゲン原子、Zは-SO₂-または-CO-を示し、Xは、Zに対してオルト位又はパラ位にある)で表されるハロゲンベンゼノイド化合物の少なくとも一種である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

- 4 上記溶媒が、下記式(I)~(IV)

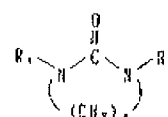


(I)

(II)



(III)



(IV)

特開平1-207320 (2)

(式中、 $R_1 \sim R_4$ は $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基を示し、同一でも異なってもよい。 n は1～6の整数である)

で示される不活性有機高極性アミドから選ばれる少なくとも一種である特許請求の範囲第1項乃至第3項のうちいずれか一項に記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、芳香族ポリエーテルの製造方法に関し、さらに詳細には狭い分子量分布をもつ芳香族ポリエーテルの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、高性能樹脂であるエンジニアリングプラスチックの開発が盛んに行われている。熱可塑性の芳香族ポリエーテル、とりわけポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトンには耐熱性、機械物性及び耐薬品性に優れているため、電気・電子、食品工業、医療機器、自動車部品、精密工業等の広汎な分野で

使用されている。

このような芳香族ポリエーテルを製造する方法としては、ビスフェノールとジハロゲンベンゼノイド化合物とをジメチルスルホキシドやスルホランなどの有機高極性スルホキシドもしくはスルホン溶媒中でアルカリ金属の炭酸塩の存在下に重縮合させる方法(特公昭46-21458号公報)や、ビスフェノールとジハロベンゼノイド化合物とを有機高極性スルホキシドもしくはスルホン溶媒中でアルカリ金属の炭酸塩の存在下に重縮合させる際に、共沸溶媒を用いないで溶媒の煮沸下に水を蒸留除去する方法(特公昭55-23574号公報)が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前者の方法は得られるポリマーは分子量分布が広いという重大な欠点があった。さらに前者の製造方法は、重縮合反応中の生成水を除去するために共沸溶媒等を使用しなければならず、溶媒回収の必要もあることから製造工程が複雑化しコスト高になるという問題

もあった。

さらに有機高極性スルホキシドもしくはスルホン溶媒は常圧下では沸点が安定しないことから減圧蒸留を必要とし製造工程が煩雑化するという問題もあった。

そこで、本発明の目的は、工程が煩雑化せず分子量分布の狭い芳香族ポリエーテルを製造する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、反応溶媒として不活性有機高極性アミド溶媒を使用することで分子量分布の狭い所定の高分子量の芳香族ポリエーテルを、工程を煩雑化することなく製造することに成功した。

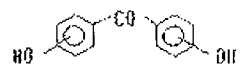
即ち、本発明は、二価フェノールと、該二価フェノールと実質的に等モル量のジハロゲンベンゼノイド化合物とを、フェノール基一つに対し実質的に一つ以上のアルカリ金属原子を有する量のアルカリ金属炭酸塩の存在下で反応させる芳香族ポリエーテルの製造方法であって、反

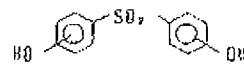
応溶媒に不活性有機高極性アミドを使用し、反応により生成した水を共沸溶媒の不存在下に蒸留除去することを特徴とする芳香族ポリエーテルの製造方法を提供するものである。

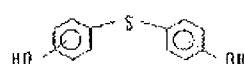
本発明において用いられる二価フェノールとしては、1分子内にフェノール性水酸基を2個有するものであれば、特に制限はないが、例えば、以下のようなものが挙げられる。

ジヒドロキシベンゼン：

ビスフェノール：

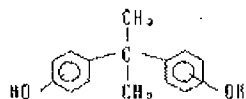
ジヒドロキシベンゾフェノン：

ジヒドロキシジフェニルスルホン：

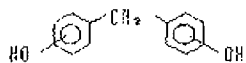
ジヒドロキシジフェニルスルフィド：

特開平1-207320 (3)

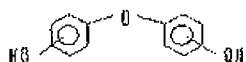
2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン:



ビス(ヒドロキシフェニル)メタン

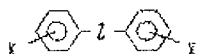


ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル



さらに、上記二価フェノールのオルト位アルキル基置換体等などが挙げられる。

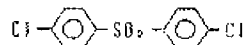
本発明において用いられるジハロゲンベンゼノイド化合物としては、一般式



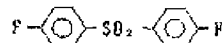
(式中、X は F, Cl, Br, I のいずれかを示し、Z は、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を示し、X は Z に対して、オルト位又はパラ位にある) で示される化合物であれば特に制限はないが、反応の促進

および生成重合体の耐熱性の向上のためには以下のようなジハロゲンベンゼノイド化合物が好ましい。

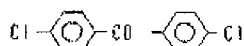
4,4'-ジクロロジフェニルスルホン



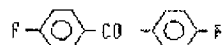
4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン



4,4'-ジクロロベンゾフェノン

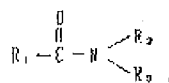


4,4'-ジフルオロベンゾフェノン

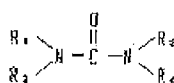


このようなジハロゲンベンゼノイド化合物の使用量は、二価フェノールに対して、通常、90～110 モル%の範囲であり、より高分子量のポリマーを得るためには、98～103 モル%の範囲が好ましい。

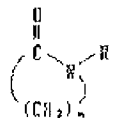
本発明に用いられる不活性有機高極性アミド溶媒とは、原料物質の二価フェノール及びジハロゲンベンゼノイド化合物とは反応性はないが、分子中に極性基をもち、生成ポリマーを溶解しうる極性をもつアミド化合物を意味し、一般式 (I)～(V) で示される化合物が好適であり、このうち後述の重合温度において生成する重合体を溶解できるものであればいずれも使用できる。



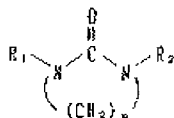
(I)



(II)



(III)

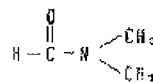


(IV)

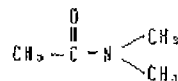
(式中、 $R_1 \sim R_6$ は $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよい。 n は 1～6 の整数である)

このような溶媒として例えば、

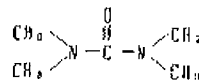
N,N-ジメチルホルムアミド:



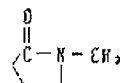
N,N-ジメチルアセトアミド:



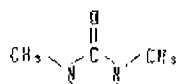
N,N,N',N'-テトラメチルウレア:



N-メチル-2-ピロリドン:



N,N'-ジメチル-2-イミダゾリジノン:



等が挙げられる。

特開平1-207320 (4)

このような不活性有機高極性アミド溶媒は、その沸点が重合温度とほぼ同値であれば生成する水の除去が容易であるとともに常圧で反応を進行させることができるため、特に好ましいが、より高沸点のアミド溶媒を用いて減圧にて重合温度に合わせて反応させてもよい。

上記の不活性有機高極性アミド溶媒の使用量は、通常、二価フェノールの重量に対して0.05～30倍の重量の範囲で使用され、さらに好ましくは0.1～15倍の範囲である。二価フェノールの重量に対して0.05倍未満になると、重合体の溶媒として作用せず、特に生成した重合体が低分子量の状態で析出してしまいう結果、十分な高分子量を有する重合体を得られない。一方、不活性有機高極性アミド溶媒の量を二価フェノールの重量に対して30倍以上にすると、モノマー濃度が低下し分子量を高めるためにより高温、長時間の反応条件を要するので実用的でない。

本発明において用いられるアルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナ

トリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、及び重炭酸リチウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸ルビジウム、重炭酸セシウム等が挙げられるが、このうち炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムは安価で入手しやすく反応性が高いため好ましい。

また、上記アルカリ金属の炭酸塩は、水和物としても使用できるが、より高分子量のポリマーを得るには、無水物を用いるのが好ましい。

上記のアルカリ金属炭酸塩の使用量は、二価フェノールとアルカリ金属炭酸塩との反応によって生成するアルカリ金属重炭酸塩の分解温度と重合反応温度の関係によって異なる。例えば重炭酸カリウムの分解温度は100～200℃であり、重炭酸ルビジウム及び重炭酸セシウムは、175℃で分解する。重炭酸ナトリウムは幾分安定であり、重炭酸リチウムは極めて安定であるため高温状態でも容易に分解しない。その金属重炭酸塩の分解が殆どあるいは全く起こらない金属炭酸塩を使用する場合は、二価フェノール

1モルに対して少なくとも1.8モル以上、好ましくは2.0モル以上使用することが好ましい。また、このようなアルカリ金属の重炭酸塩そのものは使用に耐えない。一方、重合反応温度が上記アルカリ金属の重炭酸塩の分解温度より高い場合は、アルカリ金属炭酸塩の使用量は二価フェノール1モルに対して少なくとも0.9モル以上、好ましくは1モル以上であり、アルカリ金属の重炭酸塩では、二価フェノール1モルに対して、少なくとも1.8モル以上好ましくは2モル以上である。

本発明の方法において、重合反応の温度は反応原料成分の種類、反応の種類などにより適宜選択されるが、通常80～400℃の範囲であり、100～350℃の範囲が好ましい。反応温度が80℃未満の場合は、目的とする重合反応の反応速度が極めて遅く、十分な高分子量の重合体を得られないため好ましくない。一方、反応温度が400℃を超えると、目的とする重合反応以外の反応が顕著となる結果、得られる重合体が着色

するため好ましくない。また、反応温度は、一定に維持してもよいし、徐々に変化させたり、段階的に変化させてもよい。

また、反応時間は、反応原料成分の種類、重合反応の形式、反応温度などにより適宜選択する必要があるが、通常は10分～100時間の範囲でよく、好ましくは30分～24時間の範囲である。

本発明の方法において上記重合反応を実施する際の反応雰囲気としては、酸素の不存在下、即ち、窒素もしくはその他の不活性ガス中で行うことが好ましい。酸素が存在すると、二価フェノールのアルカリ金属塩は加熱により酸化されやすく、目的となる重合反応が妨げられ、高分子量化が困難となる他、生成重合体の着色の原因ともなるからである。

上記重合反応を停止させるには、通常、反応物を冷却すればよい。しかしながら、重合体の末端に存在する可能性のあるフェノキシイド基を安定化させるために、脂肪族ハロゲン化物、芳香族ハロゲン化物などを添加反応させること

特開平1-207320 (5)

も必要に応じ実施される。このようなハロゲン化合物の代表例としては、メチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、4-クロロジフェニルスルホン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、p-クロロニトロベンゼン等を挙げることができる。

上記重合反応終了後、重合体の分離及び精製は、通常行われる方法でよく、例えば、反応溶液中に析出した塩（アルカリハライド）もしくは過剰のアルカリ金属の炭酸塩または重炭酸塩を濾別した後、濾液である重合体溶液を通常は重合体の非溶媒に滴下するか、逆に重合体の非溶媒を重合体溶液中に加えることにより、目的とする重合体を析出させることができる。重合体の非溶媒として通常用いられるものの代表例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、水等を挙げることができ、これらを単独でも、二種以上の混合物として用いてもよい。

濾液を大量のメタノール中に注いで、生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを単離し、数回メタノールで洗浄したのち150℃で3時間減圧で乾燥させた。

得られたポリマーの収率は97%であり、0.5%wt/volのクロロホルム溶液中の25℃における還元粘度は1.34dl/gであった。また、GPC(ゲルパーメーションクロマトグラフィー)測定による分子量分布の分散度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2.01$ であった。

実施例2

4,4'-ジクロロジフェニルスルホンの量を58.57g(0.204モル)にした以外は、実施例1と同様にして実験を行いポリマーを得た。得られたポリマーの収率は98%で、還元粘度は実施例1と同じ条件で0.46dl/gであった。GPC測定による分子量分布の分散度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.98$ であった。

実施例3

4,4'-ジクロロジフェニルスルホンの量を57.27g(0.196モル)にした以外は、実施例1と同様にして実験を行いポリマーを得た。得られ

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに何等限定されない。

実施例1

攪拌機、窒素導入管、温度計及び先端に受器を付した凝縮器とを備えた2口フラスコ内に、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン45.66g(0.2モル)、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン57.42g(0.2モル)、無水炭酸カリウム55.28g(0.4モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド300gを仕込み、30分間、窒素ガスを導入し、系内を窒素置換した。温度を反応液の沸点まで上昇させ、2時間かけて約80gのN,N-ジメチルアセトアミドを留出させた。この際、約3.6gの H_2O が同時に留出した。その後還流状態で4時間反応させたのち、100℃まで降温し、N,N-ジメチルアセトアミド120gを添加し、反応粗液の粘度を下げ、塩化メチルガスを300ml/minで30分吹き込んだ。温度を室温まで戻し、析出した塩及び過剰の炭酸カリウムを濾別し、

たポリマーの収率は96%で、還元粘度は実施例1と同じ条件で0.43dl/gであった。GPC測定による分子量分布の分散度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.99$ であった。

実施例4

40ℓ反応器を用いて、実施例2の処方をスケールアップし、実施例と同じ条件で還元粘度0.47dl/gのポリマーを得た。GPC測定による分子量分布の分散度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.97$ であった。

比較例1

溶媒にジメチルスルホキシド300gを用いた以外は実施例1と同じ原料を仕込み、230mmHgの減圧下で2時間かけて約60gのジメチルスルホキシドを留去させた後、160℃で減圧還流下で更に4時間反応させた。反応終了後はジメチルスルホキシド120gを添加し、反応粗液の粘度を下げ、塩化メチルガスを300ml/minで30分吹き込んだ。その後、実施例1と同様の操作を行い生成ポリマーを単離した。得られたポリマーの収率は95%であり、0.5%wt/volのクロロホルム溶液中での25℃での還元粘度は0.79dl/gで、

特開平1-207320 (6)

GPC 測定による分子量分布の分散度 $M_w/M_n = 2.13$ であった。

〔発明の効果〕

以上説明してきたように本発明によって得られた芳香族ポリエーテルは、分子量分布が狭いため高品質の製品を提供することが可能となる。

さらに本発明の製造方法は、煩雑な工程を必要とせず、簡略かつ経済的な方法である。

出願人代理人 吉 谷 馨